



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 413 279 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90115457.5

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C10L 1/22, C10L 1/14

(22) Anmeldetag: 11.08.90

(20) Priorität: 16.08.89 DE 3926992

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
20.02.91 Patentblatt 91/08

(94) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE DK ES FR GB IT NL SE

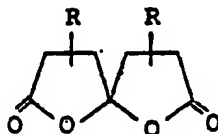
(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: Feustel, Michael, Dr.  
Freiherr-vom-Stein Strasse 35  
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)  
Erfinder: Ritschel, Werner, Dr.

Verstorben(DE)

(54) Verwendung von Umsetzungsprodukten von Alkenylspiroblactonen und Aminen als Paraffindispersatoren.

(57) Verwendung von Umsetzungsprodukten von Alkenyl-spiroblactonen der Formel



wobei R jeweils C<sub>8</sub>-C<sub>200</sub>-Alkenyl bedeuten, mit Aminen der Formel  
NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>

wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sein können und mindestens eine dieser Gruppen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup>, C<sub>8</sub>-C<sub>35</sub>-Alkyl, C<sub>8</sub>-C<sub>35</sub>-Alkenyl oder Cyclohexyl und die übrigen Gruppen Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -(A-O)<sub>x</sub>H oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NYZ, A-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- und/oder -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-, x eine Zahl von 1 bis 20, n 2 oder 3 und Y und Z gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -(A-O)<sub>x</sub>H bedeuten, als Paraffindispersatoren in Mitteldestillaten und Rohöl.

EP 0 413 279 A1

# VERWENDUNG VON UMSETZUNGSPRODUKTEN VON ALKENYLSPIROBISLACTONEN UND AMINEN ALS PARAFFINDISPERGATOREN

Mineralöl-Mitteldestillate verschiedener Provenienz weisen in der Regel recht unterschiedliche Gehalte an n-Paraffinen auf. Im Dieselmotorkraftstoff sind langkettige Paraffine ( $C_{11}$ - $C_{35}$ ) einerseits von Vorteil, da sie zur Verbesserung der Cetan-Zahl beitragen, andererseits aber von Nachteil, da sie die Fluidität des Brennstoffs bei absinkender Temperatur einschränken.

- 5 Diese Verringerung der Fließfähigkeit beruht auf der Kristallisation der Paraffine zu plattenförmigen Kristallen sowie dem Aufbau einer dreidimensionalen Netzstruktur (Gelstruktur). Bei Betrieb von Dieselmotoren oder Heizungsanlagen bei niedrigen Temperaturen gehen diese Kristalle im allgemeinen nicht durch die jeweiligen Filter-Aggregate und führen daher früher oder später zu einer Blockierung des Brennstoffdurchflusses. Dies kann sich in Schwierigkeiten beim Starten oder Anlassen des Dieselmotors bemerkbar  
10 machen oder zu einem Ausfall des Vorwärmesystems für den Brennstoff führen.

- Es ist bekannt, daß zahlreiche Additive zur Verbesserung des Kaltfließverhaltens bzw. der Filtrierbarkeit fähig sind. So wird in US-PS 3 981 916 die Verwendung einer Mischung von Mischpolymeren beschrieben, um die Größe der Paraffinkristalle zu steuern und gemäß GB-PS 1 283 152 soll die Größe der Paraffinkristalle durch Verwendung eines Mischpolymers mit einer geringen Kettenverzweigung kontrolliert werden.  
15 Ferner beschreibt die US-PS 3 048 479 die Verwendung von Copolymeren aus Ethylen und  $C_1$ - $C_5$ -Vinylestern (z.B. Vinylacetat) als Fließverbesserer für Brennstoffe wie Diesel und Heizöl.

- Die Verbesserung des Kaltfließverhaltens, die durch den Einbau (Cokristallisation) dieser bekannten Additive während des Paraffinkristallwachstums erreicht wird, beruht auf einer Modifizierung der Größe und Form der gebildeten Paraffinkristalle, die dann nicht mehr die Poren der Filter verstopfen, sondern einen  
20 porösen Filterkuchen bilden und einen mehr oder weniger ungehinderten Durchtritt der übrigen flüssigen Bestandteile gestatten.

- Die meisten dieser Fließverbesserer sind nun allerdings nicht in der Lage, die Sedimentation der einmal gebildeten Paraffinkristalle zu unterbinden. Die Paraffinkristalle besitzen eine geringfügig höhere Dichte als der sie umgebende Brennstoff selbst und sedimentieren daher in der Regel nach dem Gesetz von Stokes.  
25 Da die Tendenz zur Sedimentation auch von der Kristallgröße und von der Kristallform abhängt, sollte eine Reduzierung der Kristallgröße in den kolloidalen Bereich das Sedimentationsbestreben der Paraffinkristalle deutlich verlangsamen.

- Genau dieses Prinzip wird in einer Reihe von Patentschriften jüngeren Datums verfolgt. So beschreiben die EP 0 203 812, 0 272 889 Substanzen mit einer "Wax antisetling"-Wirkung, d.h. die einmal gebildeten  
30 Paraffinkristalle sollen danach homogen im Mitteldestillat verteilt bleiben und nicht sedimentieren.

- Bei der Art von Produkten handelt es sich meist um Mehrkomponenten-Mischungen bestehend z.B. aus Talgfettamin-Phthalsäureanhydrid-Reaktionsprodukten, Alkyldiphenylethern, Alkylnaphthalinen und geringen Anteilen eines Fließverbesserers. In den DOS 3 634 082, 3 634 083 sowie in EP 0 261 959 wird auch die Verwendung von Reaktionsprodukten des Anhydrids der Orthosulfobenzoesäure mit Alkylaminen als Paraffindispersgator beschrieben.  
35

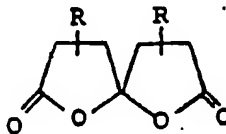
Praxisorientierte Versuche haben aber gezeigt, daß die beschriebenen Komponenten zwar bei vielen Mitteldestillaten hinreichende Wirkung zeigen, bei einigen Dieselölen hingegen versagen.

Es besteht somit nach wie vor ein Bedarf an gut wirksamen Paraffindispersgatoren für Mitteldestillate mit möglichst großer Breitenwirkung.

- 40 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß bestimmte Umsetzungsprodukte von Alkenyl-spirobis-lactonen mit bestimmten Aminen hervorragende Wirkung als Paraffindispersgatoren bei vielen Mitteldestillaten zeigen, auch bei Temperaturen unter  $-20^\circ\text{C}$ .

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Umsetzungsprodukten von Alkenyl-spirobis-lactonen der Formel

45



50

wobei R jeweils  $C_8$ - $C_{200}$ -, vorzugsweise  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Alkenyl bedeuten, mit Aminen der Formel  $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$

wobei  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  gleich oder verschieden sein können und mindestens eine dieser Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  oder  $R^3$   $C_8-C_{35}$ -Alkyl,  $C_8-C_{35}$ -Alkanyl oder Cyclohexyl und die übrigen Gruppen Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel  $-(A-O)_xH$  oder  $-(CH_2)_n-NYZ$ , A  $-C_2H_4-$  und/oder  $-C_6H_5-$ , x eine Zahl von 1 bis 20, n 2 oder 3 und Y und Z gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel  $-(A-O)_xH$  bedeuten, als Paraffindispersatoren in Mitteldestillaten und Erdöl.

Die als Ausgangsverbindungen dienenden Alkenylspirobislactone werden nach dem in US-PS 4 532 058 beschriebenen Verfahren hergestellt durch Decarboxylierung von Alkenylbernsteinsäureanhydriden in Gegenwart von Basen.

Diese Alkenylspirobislactone werden mit den Aminen der angegebenen Formel umgesetzt zu den erfindungsgemäß zu verwendenden Produkten. Die Umsetzung kann wahlweise in Abwesenheit eines Lösemittels oder in Gegenwart eines inerten, unpolaren, organischen Lösemittels vorgenommen werden.

Bei der Umsetzung mit den Alkenylspirobislactonen kann entweder ein bestimmtes Amin mit den vorgenannten Resten verwendet werden, es können aber auch Mischungen verschiedener Amine gleichzeitig eingesetzt werden. Das Molverhältnis Alkenylspirobislacton: Aminen liegt im Bereich von 1:1 bis 1:2,5, bevorzugt 1:2, die Reaktionstemperaturen betragen 60-200 °C, bevorzugt 80-120 °C.

Die vorbeschriebenen Umsetzungsprodukte eignen sich als Paraffindispersatoren vorzugsweise in Mitteldestillaten wie Dieselkraftstoffen oder Motorenölen, aber auch in Rohölen. Sie werden üblicherweise in Mengen von 150 bis 500 ppm eingesetzt. Bevorzugt werden diese Paraffindispersatoren nicht allein dosiert, sondern mit üblichen, bekannten Fließverbesserern, beispielsweise Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, kombiniert. Die Einsatzmengen derartiger Fließverbesserer liegen üblicherweise bei 50 bis 600, vorzugsweise 300 ppm.

#### Allgemeine Angaben zur Herstellung von Alkenylspirobislactonen

2 Mol eines Alkenylbernsteinsäureanhydrids werden in Gegenwart von 0,5 Gew.-% KF 6 Stunden auf 220-230 °C erhitzt, wobei  $CO_2$  entweicht. Man erhält 1 Mol des Alkenylspirobislactons.

#### Beispiel 1

Umsetzung von Dodecanylspirobislacton mit Talgfettamin und Ditalgfettamin

488 g (1 Mol) Dodecanylspirobislacton wird mit einer Mischung aus 260 g (1 Mol) Talgfettamin und 495 g (1 Mol) Ditalgfettamin 2 Stunden bei 80 °C gerührt. Dann gibt man 840 g Shellisol AB (aromatisches Kohlenwasserstoff-Gemisch) zu, rührt 20 min. und füllt ab. Man erhält ca. 2080 g eines braunen Öles mit einem Wirkstoffgehalt von 60 %.

#### Beispiel 2

Umsetzung von Tetradecanylspirobislacton mit Talgfettalkyldihydroxyethylamin und Ditalgfettamin

544 g (1 Mol) Tetradecanylspirobislacton wird zunächst mit 360 g (1 Mol) Talgfettalkyldihydroxyethylamin 1 Stunde bei 120 °C umgesetzt, darauf werden 495 g (1 Mol) Ditalgfettamin zugegeben und weitere 2 Stunden bei 80 °C gerührt. Anschließend gibt man 930 g Shellisol AB zu, rührt 20 min. und füllt ab. Man erhält ca. 2330 g braunes Öl mit einem Aktivgehalt von 60 %.

#### Beispiel 3

Umsetzung von Polyisobutenylspirobislacton mit Talgfettpropylendiamin und Dicyclohexylamin

756 g (1 Mol) Polyisobutenylspirobislacton ( $R = C_{20}H_{39}-C_{24}H_{47}$ ) (welches hergestellt wurde durch Decarboxylierung von 2 Mol Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid mit einem mittleren Molgewicht von 400)

wird mit einer Mischung aus 518 g (1,5 Mol) Talgfettpropyldiamin und 363 g (0,5 Mol) Dicyclohexylamin 2 Stunden bei 100 °C gerührt. Dann gibt man 1090 g Shellsol AB zu, rührt 20 min. nach und füllt ab. Man erhält ca. 2700 g braunes Öl mit einem Gehalt an 60 % Wirkstoff.

5

#### Anwendungstechnischer Teil

Im Gegensatz zur Bestimmung des Grenzwertes der Filtrierbarkeit (CFPP, IP 309/DIN 51 428) gibt es bislang kein analog genormtes Testverfahren zur Prüfung der Paraffindispersglerwirkung.

10 Neben einer rein optischen Beurteilung des Sedimentationsgrades werden mikroskopische Untersuchungen der Kristallgröße sowie die Anwendung analytischer Methoden (DSC etc.) genutzt.

Da die Sedimentationsgeschwindigkeit als Funktion der Kristallgröße gesehen werden kann und diese wiederum von der Abkühlgeschwindigkeit beeinflusst wird, scheidet der CFPP-Test als Kriterium zur Wirksamkeitsprüfung eines Paraffindispersgators aus, da eine zu rasche Abkühlung der Ölprobe erfolgt.

15 Bekanntlich führt eine rasche Abkühlung zu einer Vielzahl kleiner Paraffinkristalle, wohingegen bei langsamer Abkühlrate die Anzahl der gebildeten Paraffinkristalle erheblich niedriger liegt und somit - bei gleicher Paraffinmenge - die Kristalle deutlich größer sind.

Es wurde versucht, diesem Umstand mit dem im folgenden beschriebenen Labortestverfahren Rechnung zu tragen. Im allgemeinen sind drei Parameter für das Sedimentationsverhalten der Paraffinkristalle

20 von Bedeutung:

- Kristallgröße/-form

- Temperatur

- Zeit

Nach umfangreichen Vorversuchen wurde gefunden, daß die Dispersglerwirkung verschiedener Additive

25 sich in einem 72-stündigem Kälteversuch (Temperaturverlauf siehe Figur 1) anschaulich und mit gut reproduzierbaren Ergebnissen vergleichen läßt. Alle Kälteversuche wurden in einem programmierbaren Kälteschrank der Fa. Heraeus-Vötsch durchgeführt.

#### Kältestest-Kennndaten

Dauer: 72 Stunden

30 Temperaturen

Anfang: + 20 °C

nach 24 Std.: - 13 °C

v. 24-72 Std.: - 13 bis - 20 °C

Ende - 13 °C

35 Kühlrate: 1-2 °C/Std.

Probenvolumen: 100 ml

Nach Beendigung des Kälteversuchs schließt sich im ersten Schritt eine optische (visuelle) Beurteilung des Ölmusters an. Die Paraffinsedimentation wird dabei in bekannter Weise visuell durch Bestimmung des sog. WDI ( W ax D ispersion I ndex) charakterisiert.

40

$$WDI = \frac{V_{sed}}{V_{ges}} \times 100$$

45

$V_{sed}$  = Volumen des sedimentierten Anteils der Probe,

$V_{ges}$  = Volumen der gesamten Probe.

Eine optimale Paraffindispersgierung, erkennbar an einem homogen trüben Ölmuster, ist bei einem WDI 100 gegeben. Werte unterhalb 100 deuten auf Paraffinsedimentation hin bei gleichzeitigem Aufklaren (erhöhte Transparenz) der Ölprobe. Unterstrichene WDI-Werte kennzeichnen partielle Wachssedimentation; 50 hierbei zeigt ein kleiner Meßwert ein günstiges Verhalten an.

Die optische Charakterisierung des Dispersgierverhaltens wird gefolgt von einer Zweitteilung des Probenmusters (Vol.: 100 ml). Dazu entnimmt man (Temp.: -13 °C) vorsichtig mittels einer Pipette 50 ml der Ölprobe. Die Pipette wird dabei kurz unterhalb der Oberfläche eingetaucht und bei abnehmendem 55 Probenvolumen von oben nach unten nachgeführt. Sowohl die entnommene 50 ml-Probe als auch die verbleibenden 50 ml-Bodenphase werden anschließend hinsichtlich Cloud Point (CP) und CFPP vermessen. Erwartungsgemäß zeigen dabei annähernd gleich CP-Werte der beiden Phasen eine optimale Dispersgierung der Paraffinkristalle (WDI 100) bzw. eine partielle Sedimentation an. Im Falle einer deutlich erkennba-

# EP 0 413 279 A1

ren Paraffinsedimentation (WDI unter 100) ergeben sich mitunter CP-Differenzen von mehr als 10 °C (vgl. Beispiele); ferner wird deutlich, daß die CFPP-Ergebnisse den Unterschied zwischen guter und schlechter Dispergierung bei weitem nicht so eindeutig reflektieren, wie dies für den CP zutrifft.

Die bei verschiedenen Ölen erhaltenen Meßwerte sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt.

5 TEST-ÖL 1  
 CP: - 9,0 °C  
 CFPP: -15,0 °C  
 IBP: 165,0 °C  
 (80-20) %: 104,0 °C  
 10 (FBP - 80%): 33,0 °C  
 FBP: 351,0 °C

Additiv	Dosierung	WDI	CP (°C)		CFPP (°C)	
	ppm		oben	unten	oben	unten
FI 1	300	10	-13,5	-1,5	-27	-20
FI 1/PD A	300/400	100	- 8,0	-8,7	-25	-25
FI 2/PD A	300/400	5	-10,0	-6,0	-26	-24

20 TEST-ÖL 2  
 CP: - 9,0 °C  
 CFPP: -15,0 °C  
 25 IBP: 179,8 °C  
 (80-20) %: 100,0 °C  
 (FBP - 80 %): 28,0 °C  
 FBP: 347,6 °C

Additiv	Dosierung	WDI	CP (°C)		CFPP (°C)	
	ppm		oben	unten	oben	unten
FI 1	300	10	-15,4	-2,4	-28	-19
FI 1/PD A	300/300	100	- 8,3	-8,0	-27	-27

35 TEST-ÖL 3  
 CP: -10,0 °C  
 CFPP: -11,0 °C  
 40 IBP: 162,2 °C  
 (80-20) %: 103,0 °C  
 (FBP - 80%): 37,7 °C  
 FBP: 344,0 °C

Additiv	Dosierung	WDI	CP (°C)		CFPP (°C)	
	ppm		oben	unten	oben	unten
FI 1	200	10	-13,2	-3,5	-32	-20
FI 1/PD A	200/300	2	- 9,8	-9,0	-33	-30

50 TEST-ÖL 4  
 CP: - 5,0 °C  
 CFPP: - 8,0 °C  
 IBP: 178,3 °C  
 (80-20) %: 104,6 °C

(FBP - 90 %): 29,0 °C  
FBP: 354,0 °C

Additiv	Dosierung	WDI	CP (°C)		CFPP (°C)	
	ppm		oben	unten	oben	unten
FI 1	300	8	-8,0	-2,0	-30	-18
FI 1/PD A	300/400	100	-4,5	-4,3	-28	-28

## TEST-ÖL 5

CP: -7,0 °C

CFPP: -10,0 °C

IBP: 184,3 °C

(90-20) %: 112,4 °C

(FBP - 90 %): 35,8 °C

FBP: 352,0 °C

Additiv	Dosierung	WDI	CP (°C)		CFPP (°C)	
	ppm		oben	unten	oben	unten
FI 1	300	10	-12,0	-3,0	-33	-18
FI 1/PD A	300/400	100	-6,9	-7,1	-30	-29

## TEST-ÖL 6

CP: -12,0 °C

CFPP: -15,0 °C

IBP: 171,4 °C

(90-20) %: 112,7 °C

(FBP - 90 %): 44,0 °C

FBP: 359,4 °C

bereits mit 900 ppm Fließverbesserer additiviert CFPP -20 °C

Additiv	Dosierung	WDI	CP (°C)		CFPP (°C)	
	ppm		oben	unten	oben	unten
FI 1	200	10	-16	-8,0	-35	-20
PD A	400	100	-11	-10,5	-37	-38

Bei den in den Prüfbeispielen genannten Additiven F 1 und F 2 handelt es sich um Fließverbesserer von Typ Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (Dodiflow®3744 bzw. Dodiflow®3905), PD A steht für den Paraffin-Dispergator entsprechend dem obigen Herstellungs-Beispiel 1.

CP: Cloud Point;

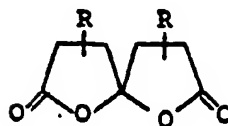
CFPP: Cold Filter Plugging Point;

IBP: Initial Boiling Point;

FBP: Final Boiling point

## Ansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mitteldestillaten und Rohöl in der Kälte, dadurch gekennzeichnet, daß man den Mitteldestillaten oder dem Rohöl ein Umsetzungsprodukt von Alkenyl-spiroblactonen der Formel



6

wobei R jeweils  $C_8$ - $C_{200}$ -Alkenyl bedeuten, mit Aminen der Formel  $NR^1R^2R^3$

10 wobei  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  gleich oder verschieden sein können und mindestens eine dieser Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  oder  $R^3$   $C_8$ - $C_{36}$ -Alkyl,  $C_8$ - $C_{36}$ -Alkenyl oder Cyclohexyl und die übrigen Gruppen Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel  $-(A-O)_xH$  oder  $-(CH_2)_n-NYZ$ ,  $A-C_2H_4$ - und/oder  $-C_3H_5$ -, x eine Zahl von 1 bis 20, n 2 oder 3 und Y und Z gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel  $-(A-O)_xH$  bedeuten, zusetzt.

15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzungsprodukte in Mengen von 50 bis 600 ppm zusetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich noch übliche Fließverbesserer zusetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Umsetzungsprodukte zusetzt, die durch Umsetzung von Alkenyl-spirobislacton und Amin im Verhältnis 1:1 bis 1:2,5 erhalten werden.

20 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Umsetzungsprodukte zusetzt, die durch Umsetzung von Alkenyl-spirobislacton und Amin bei 60 bis  $200^\circ C$  erhalten werden.

25

30

35

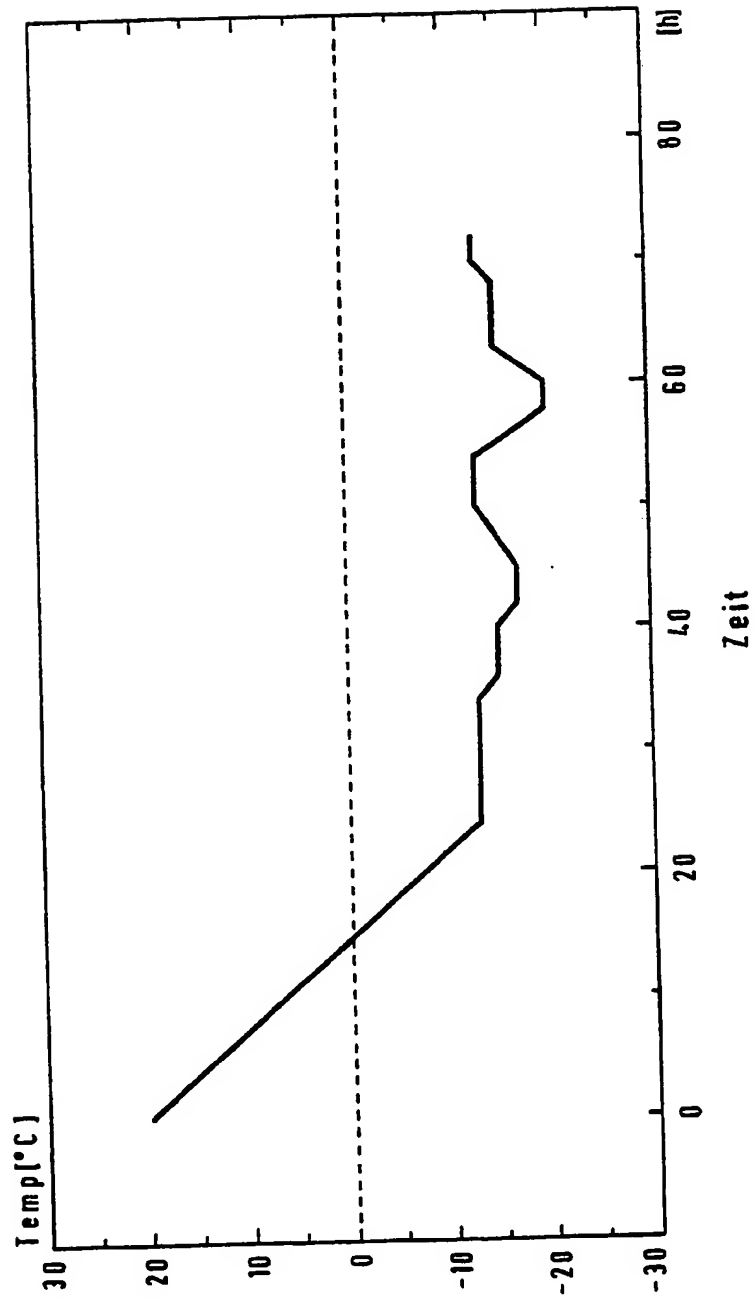
40

45

50

55

FIG. 1







Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 5457

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
D,Y	US-A-4 532 058 (CHAFETZ) * Insgesamt *	1-5	C 10 L 1/22 C 10 L 1/14
Y	US-A-4 081 456 (HEIBA et al.) * Zusammenfassung; Spalte 3, Zeile 64 - Spalte 4, Zeile 31 *	1-5	
A	US-A-4 396 399 (KAUFMAN et al.) * Insgesamt *	1-5	
A	US-A-3 062 631 (THOMPSON) * Insgesamt *	1-5	
A	EP-A-0 263 703 (EXXON) * Patentansprüche; Zusammenfassung; Seite 12, Zeilen 1-20 *	1-5	
A	GB-A-2 201 678 (EXXON) * Zusammenfassung; Patentansprüche *	1-5	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)
			C 10 L C 10 M C 07 D
Recherchanort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		23 November 80	DE LA MORINERIE B.M.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument B: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

BEST AVAILABLE COPY